

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

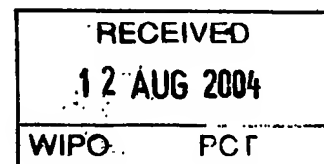
25. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月27日
Date of Application:

出願番号 特願2003-183693
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-183693]



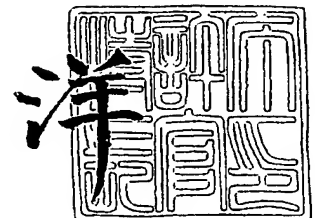
出願人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2003-065

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 61/08

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 小出村 順司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 加藤 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033684

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体の表面に、めっき層が形成された積層体。

【請求項 2】 成形体が、110℃以上の金型内で形成されたものである請求項 1 記載の積層体。

【請求項 3】 環状オレフィン系モノマーが、二重結合を 1 つだけ含むものである請求項 1 記載の積層体。

【請求項 4】 環状オレフィン系モノマーが、脂環式構造を 2 つ有するモノマーと脂環式構造を 4 つ有するモノマーとの組み合わせである請求項 1 記載の積層体。

【請求項 5】 めっき層が、無電解めっきにより形成されたものである請求項 1 記載の積層体。

【請求項 6】 環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体表面を、過マンガン酸化合物により化学エッチングした後、めっき触媒を付与し、無電解めっきを行うことを特徴とする請求項 1 記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、めっきが施された塊状重合成形体の積層体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ノルボルネン系モノマーなどの環状オレフィン系モノマーを金型内で塊状重合させて得られる成形体は、様々な分野で利用されている。

更に成形体は、使用目的に応じて、外観や物性を改良するため、また、新たな

機能を追加するため成形体表面にめっきを施す場合がある。樹脂成形体表面にめっきを施す場合、成形体とめっきとの密着性を確保するため、成形体表面を研磨するなどの物理エッチングやエッチング液を用いた化学エッチングをするのが一般的である。特にエッチング液としては、活性の高いクロム酸化合物を含むものが広く用いられているが、近年環境安全性の観点から、過マンガン酸化合物を含むものが好まれている。

また、成形体とめっきとの密着性に対する要求は年々高まっており、密着性を向上させるため、水酸化物、酸化物、ハロゲン化物又はオキソ酸塩などの無機フィラー存在下で、タングステンやモリブデンなどを触媒金属として含むメタセシス触媒として用いて、重合性モノマーを塊状重合させて射出成形品を得ることが提案（特開平8-269784号公報など）されている。

【0003】

【特許文献1】

特開平8-269784号

【特許文献2】

特開2002-293891号

【特許文献3】

特開2003-055442号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らの検討の結果、特開平8-269784号記載の実施例に従って成形体を形成したところ、無機フィラーにより触媒活性が低下するため、目的の成形体を得られない場合のあることがわかった。即ち、目的の成形体を得るには、触媒との関係を考慮して限られた種類のフィラーの中から選択する必要がある、またその添加量についても最適化する必要があることが判った。しかも、重合条件の最適化により得られた目的の成形体に対してめっき層を形成しても、高温条件下での密着性が低下し、めっきが成形体から剥離することが判った。

このような状況の中、本発明者らは、特開2003-293891号公報や特開2003-55442号公報に記載のルテニウム触媒を用いて、無機フィラー

存在下に塊状重合すると、フィラーの存在による触媒活性の低下が起こりにくく、フィラーの種類や添加量の設計の自由度が高まり、高度な要求に応じた成形体を得られることを確認した。そして、この成形体表面にめっき層を形成すると、エッチング液として活性の低い過マンガン酸化合物を含むものを用いた場合であっても成形体とめっき層との密着性に優れることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決する手段】

かくして本発明によれば、環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体の表面に、めっき層が形成された積層体が提供される。また、本発明によれば、環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体表面を、過マンガン酸化合物により化学エッチングした後、めっき触媒を付与し、無電解めっきを行うことを特徴とする前記積層体の製造方法が提供される。

【0006】

本発明に係る成形体は、環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー及びメタセシス重合触媒存在下に、塊状開環メタセシス重合させて得られるものである。重合に際しては、必要に応じて他の添加剤、例えば溶剤、活性化剤、遅延剤、連鎖移動剤、その他の有機成分を配合することができる。

本発明に用いる環状オレフィン系モノマーは、分子内に脂環式構造を有するオレフィンである。脂環式構造としては、単環、多環、縮合多環、橋架け環及びこれらの組み合わせ多環などが挙げられる。また、環状オレフィン系モノマーは、炭素-炭素二重結合を1以上有するものであるが、熱や光、湿気等の環境安定性の観点から、炭素-炭素二重結合を1つだけ有するものが好ましく、特に脂環式構造内に一つの炭素-炭素二重結合を有するのが好ましい。

脂環式構造を構成する炭素数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲である。

【0007】

環状オレフィン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン系モノマー、単環

式炭化水素モノマーなどが挙げられる。これらの環状オレフィン系モノマーはそれぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。特に、環状オレフィン系モノマーとして、脂環式構造を2つ有するモノマーと脂環式構造を4つ有するモノマーとを組み合わせる用いるのが、めっき層の密着性の観点から好ましく、脂環式構造が2つのモノマー／脂環式構造が4つのモノマーの割合は、通常、5／95～95／5、好ましくは15／85～85／15、より好ましくは25／75～75／25である。

【0008】

ノルボルネン系モノマーとしては、ノルボルネン類、ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類、ベンゾインデン類などが挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基などの炭化水素基や、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などの極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに二重結合を有していてもよい。

【0009】

このようなノルボルネン系モノマーの具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン（別名ノルボルネン）、トリシクロ[4.3.0.1²,5]デカー-3,7-ジエン（別名ジシクロペンタジエン）、テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカー-3-エン（別名テトラシクロドデセン）、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]ドデカー-3-エン（別名エチルテトラシクロドデセン）、テトラシクロ[7.4.1¹⁰,1³.0¹,9.0²,7]トリデカー-2,4,6,11-テトラエン（別名メタノテトラヒドロフルオレン；MTF）などが挙げられ、またこれらに極性基が結合したものが挙げられる。

【0010】

単環式炭化水素モノマーとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロヘ

プテン、ビニルシクロヘキセンのごとき単環のシクロアルケン；1，4-シクロヘキサジエン、1，5-シクロオクタジエンなどの脂環式非共役ジエン；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、1，3-シクロオクタジエンのごとき脂環式共役ジエン；などが挙げられる。

【0011】

本発明においては、塊状重合により成形体を得るに際しては、上述のモノマーを無機フィラー存在下で重合する。

本発明に用いる無機フィラーは、成形体中で、重合体と相分離して、いわゆる海島構造を形成できるものであれば特に制限されないが、めっき層との密着性の観点から、めっき前処理である化学エッチングに使用される化学エッチング剤（酸、アルカリあるいは酸化剤など）に溶解される又は分解される無機粒子や金属粒子が好ましい。これらの無機フィラーは、着色剤；強度増加、難燃性向上、線膨張係数増加抑制などの改質効果を持つ改質剤；のような機能性添加剤として添加されるのが一般的である。成形体表面に位置する無機フィラーは化学エッチング剤により溶解又は分解され、成形体表面を粗化し、成形体内部に位置する無機フィラーは、その機能を発揮して成形体の性能を向上させる。

【0012】

無機粒子としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、水酸化第一銅、水酸化第二銅、水酸化第一スズ、水酸化第二スズなどの水酸化物；酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化スズ、コージェライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）、酸化アンチモンなどの酸化物；塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化第一スズ、塩化第二スズ、クロロシラン、塩化アンモニウム、三塩化アンチモンなどの塩化物；硫酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩；硝酸ナトリウム、硝酸カルシウムなどの硝酸塩；リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン

酸アンモニウム、ポリリン酸ナトリウムなどのリン酸塩；含水ケイ酸マグネシウム（タルク）、雲母などのケイ酸塩（鉱物）；アンチモン酸ナトリウムなどのアンチモン酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなどの炭酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸アンモニウムなどの次亜リン酸塩、亜リン酸ナトリウムなどの亜リン酸塩；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム、次亜臭素酸ナトリウムなどの次亜ハロゲン酸塩；チオ亜硫酸ナトリウムなどのチオ亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩；塩素酸ナトリウム、塩素酸カルシウム、臭素酸ナトリウムなどのハロゲン酸塩；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カルシウム、亜臭素酸ナトリウムなどの亜ハロゲン酸塩；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム、過臭素酸ナトリウム等の過ハロゲン酸塩；炭化ケイ素、炭化硼素などの炭化物；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素などの窒化物；ガラス粉末、ガラス布、ガラス繊維、ガラス不織布などのガラス材；カーボンブラック；などが例示される。

【0013】

また、金属粒子としては、アルミニウムやニッケル、マグネシウム、銅、亜鉛、鉄などを用いることができる。

このような無機フィラーの中でも、水酸化物および酸化物が好ましく、前者では水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、後者では酸化ケイ素（シリカ）が特に好ましい。本発明において無機フィラーは、粒子状であるのが好ましい。具体的には、走査型電子顕微鏡にて観察された塩基性含窒素化合物粒子1000個及び特定金属化合物粒子1000個の長径を計測して、得られた値の平均から算出される粒子の平均粒径が0.001～100 μ m、好ましくは0.01～50 μ m、より好ましくは0.1～20 μ m、特に好ましくは0.5～10 μ mのものが、安定した密着性を得られる点から好ましい。

【0014】

無機フィラーの配合量は、環状オレフィンモノマー100重量部に対して、通常1～500重量部、好ましくは5～400重量部、より好ましくは10～300重量部、特に好ましくは20～200重量部である。少なすぎると、十分な密

着性が得られず、多すぎると逆に強度低下などを引き起こすので、いずれも好ましくない。

【0015】

本発明に用いるルテニウム触媒は、ルテニウムを主金属成分として含有する触媒であって、上述した環状オレフィン系モノマーをメタセシス開環重合させることのできるものであれば特に限定されない。

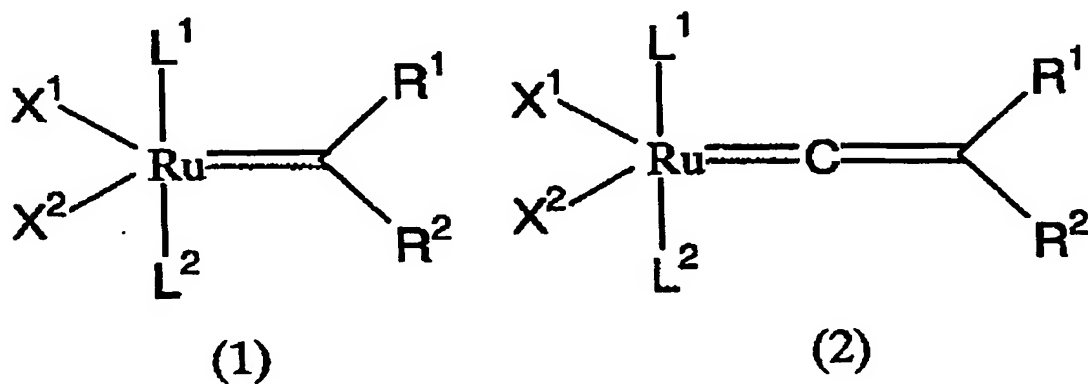
ルテニウム触媒としては、ルテニウム原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオン及び／又は化合物が結合してなる錯体が挙げられる。

ルテニウム触媒としては、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、予備硬化状態にある成形体の生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式(1)又は式(2)で表されるものが好ましい。

【0016】

【化1】



【0017】

式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい、炭素数1～20の炭化水素基を表す。 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。

L¹、L²はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物又は中性電子供与性化合物を表し、いずれか一方は少なくともヘテロ原子含有カルベン化合物である。なかでも、重合反応速度の温度依存性が大きく、低温での保存安定性と高温での重合反応性に優れた成形体を得られることから、ヘテロ原子含有カルベン化合物が好ましい。

また、R¹、R²、X¹、X²、L¹及びL²は、任意の組み合わせで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

【0018】

ヘテロ原子とは、長周期型周期律表第15族及び第16族の原子を意味し、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子などが好ましく、N原子が特に好ましい。

【0019】

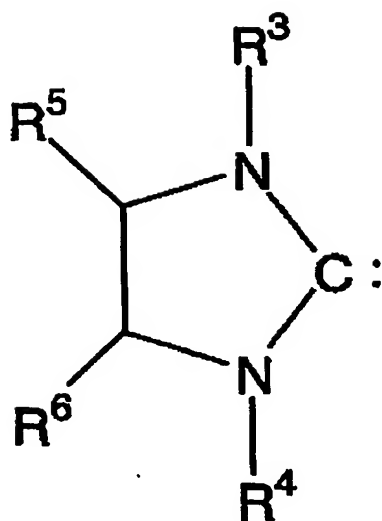
ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

【0020】

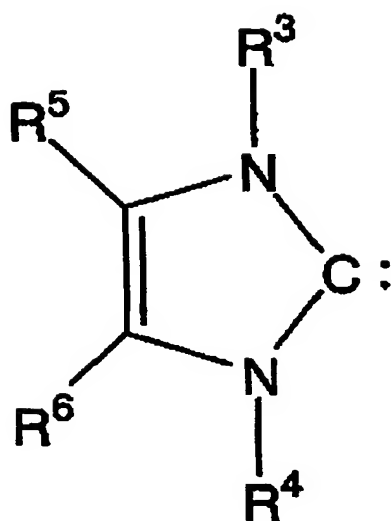
ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)又は式(4)で示される化合物が挙げられる。

【0021】

【化2】



(3)



(4)

【0022】

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、又はハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ は任意の組み合わせで互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0023】

前記式(3)及び(4)で表される化合物の具体例としては、1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジ(1-アダマンチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1-シクロヘキシル-3-メシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジメシチルオクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン、1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジメシチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデンなどが挙げられる。

【0024】

また、前記式(3)及び式(4)で示される化合物のほかに、1,3,4-トリフェニル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール

ー5ーイリデン、1, 3ージシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジンー2ーイリデン、N, N, N', N'ーテトライソプロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4ートリフェニルー4, 5ージヒドロー1Hー1, 2, 4ートリアゾールー5ーイリデン、3ー(2, 6ージイソプロピルフェニル)ー2, 3ージヒドロチアゾールー2ーイリデンなどのヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得る。

【0025】

前記式(1)及び式(2)において、アニオン(陰イオン)性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基などを挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

【0026】

中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類及びピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

【0027】

前記式(1)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3ージメシチルイミダゾリジンー2ーイリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3ージメシチルイミダゾリジンー2ーイリデン)(3ーメチルー2ーブテンー1ーイリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3ージメシチルーオクタヒドロベンズイミダゾールー2ーイリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1, 3ージ(1ーフェニルエチル)ー4ーイミダゾリジンー2ーイリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3ージメシチルー2, 3ージヒドロベンズイミダゾールー2ーイリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベ

ンジリデン (トリシクロヘキシルホスフィン) (1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (エトキシメチレン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) ピリジニルルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物；

【0028】

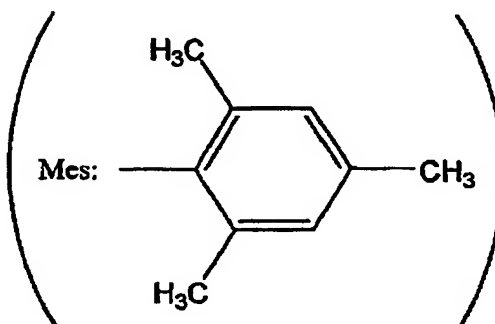
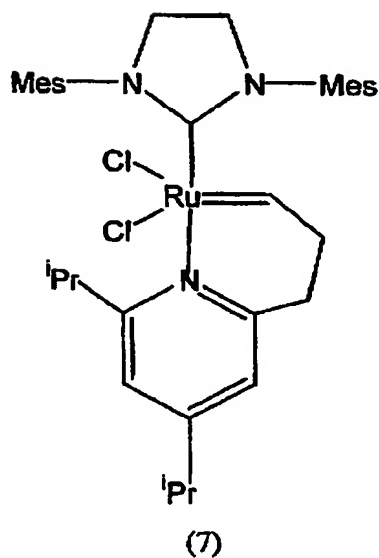
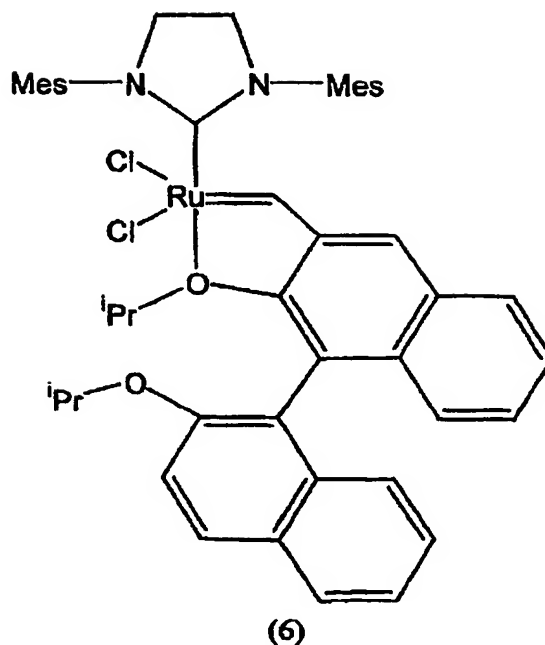
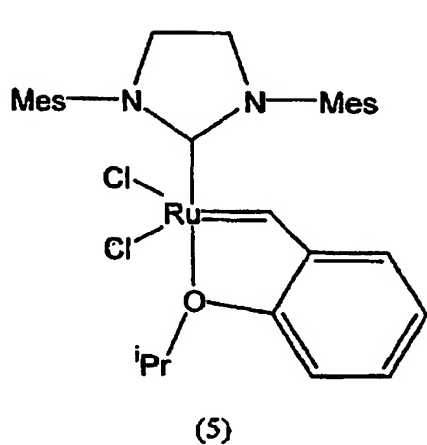
ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物；などが挙げられる。

【0029】

前記式 (1) において、 R^1 と L^1 が結合している錯体化合物として、下記の (5) ~ (7) で表される化合物が挙げられる。

【0030】

【化3】



【0031】

前記式(2)で表される錯体化合物としては、例えば、(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(フェニルビニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン)(1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ビス(1,3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0032】

これらのルテニウム錯体化合物は、例えば、Organic Letters, 第1巻, 953頁, 1999年、Tetrahedron Letters, 第40巻, 2247頁, 1999年などに記載された方法によって製造することができる。

【0033】

ルテニウム触媒の使用量は、(触媒中のルテニウム原子：環状オレフィン系モノマー) のモル比で、通常1：2,000～1：2,000,000、好ましくは1：5,000～1：1,000,000、より好ましくは1：10,000～1：500,000の範囲である。

【0034】

ルテニウム触媒は必要に応じて、少量の不活性溶媒に溶解して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、触媒の溶解性に優れ工業的に汎用な、芳香族炭化水素や鎖状脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。また、ルテニウム触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いてもよい。

【0035】

重合活性を制御する、重合反応率を向上させるなどの目的で、活性剤（共触媒）や遅延剤と併用することもできる。活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズ、チタン、ジルコニウムの（部分）アルキル化物、（部分）ハロゲン化物、（部分）アルコキシ化物及び（部分）アリアルオキシ化物などを例示することができる（ここで、「部分」は、同時に複数の化合物となってもよいこ

とを意味する。) 。

【0036】

活性剤の具体例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウムなどが挙げられる。

また、遅延剤としては、トリフェニルホスフィンなどのモノマーよりややルテニウムに配位しやすい化合物を添加することもできる。

活性剤や遅延剤の使用量は、使用する化合物や目的に応じて任意に設定されるが、(ルテニウム触媒中の金属原子：活性剤)のモル比で、通常、1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、より好ましくは1：0.5～1：10の範囲である。

活性剤は、いずれも前記環状オレフィン系モノマーに溶解して用いるの好ましいが、目的とする成形体の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶媒に懸濁又は溶解させて用いることができる。

【0037】

分子量を調節する目的で重合反応系に連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤の存在下に環状オレフィンを塊状重合することにより、高粘度であっても、高い流動性を有する成形体を得ることができる。

【0038】

連鎖移動剤としては、例えば、炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いることができる。その具体例としては、2-ビニルノルボルネンなどのビニルノルボルネン類；1-ヘキセン、2-ヘキセンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、ビニルスチレン、スチルベンなどの芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンなどの脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；メチルビニルケトンなどのビニルケトン類；酢酸アリル、アリルメタクリレートなどのエチレン性不飽和エステル類；などが挙げられる。

これらの中で、ビニルノルボルネン類やビニルシクロヘキセンなどは連鎖移動剤であると同時に環状オレフィン系モノマーでもあるが、予備硬化状態にある硬化可能な成形体の製造時には主に連鎖移動剤として作用する。

【0039】

連鎖移動剤の使用量は、前記環状オレフィン系モノマー全体に対して、通常 0.01～10重量%、好ましくは 0.05～5重量%、より好ましくは 0.1～2重量%である。連鎖移動剤の使用量がこの範囲であるときに、高粘度で、しかも流動性に優れる予備硬化状態にある硬化可能な成形体を効率よく得ることができる。

【0040】

発明においては、上述した各成分の他に、有機フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などのその他の有機成分を含ませることができる。

有機フィラーとしては、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体 (SIS)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS)、ブタジエンアクリロニトリルゴム (NBR)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、多硫系合成ゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、硝酸セルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、プロピオン酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂；ポリリン酸メラミン塩、ポリリン酸メラム塩、ポリリン酸メレム塩、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩のような有機フィラー；フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤などの光安定剤；などが挙げられる。

これらの添加剤の使用量は、前記環状オレフィン系モノマー 100 重量部に対して、通常 0.001~100 重量部である。

【0041】

上述した成分を含む反応液の調製法に制約はないが、例えば、環状オレフィン系モノマーの 1 種又は 2 種以上（以下、「モノマー液」という場合がある。）と、ルテニウム触媒を適当な溶媒に溶解若しくは分散させた溶液（触媒液）とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。この場合、フィラー及び各種添加剤はモノマー液に添加してもよいし、触媒液に添加してもよい。また、これらを、モノマー液と触媒液とを混合して得られる反応液に添加することもできる。

【0042】

上述した反応液を塊状重合して成形体を得る方法としては、成型型に、モノマー液、ルテニウム触媒、及び必要に応じて連鎖移動剤等他の成分の所定量を含む反応液を注入して硬化させる反応射出成形法が挙げられる。

【0043】

反応射出成形法に用いる成型型としては、従来公知の成型型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成型型を用いることができ、それらの空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。また、成型型の形状、材質、大きさなどは特に制限されないが、金属製の金型を使うことにより重合速度を速めることができる。重合速度が速いと、フィラーが成形体表面に多く集まるため、めっき前処理である化学エッチングによる成形体表面の粗化が容易であるので好ましい。

【0044】

通常 110℃以上に加熱された金型のキャビティー内へ注入された反応液を、して、塊状重合を進行させる。金型の温度は、好ましくは 110~300℃、より好ましくは 120~300℃であり、特に最終的に得られる塊状重合体の Tg より 30℃以上、好ましくは 50℃以上高い温度にするのが、化学エッチングでの成形体表面の粗化が容易である点から好ましい。

キャビティー内に充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常 0.01～10 MPa、好ましくは 0.02～5 MPa である。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われれない傾向にあり、充填圧が高すぎると、成型型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常 0.01～10 MPa の範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常 10 秒～20 分、好ましくは 5 分以内である。

【0045】

本発明においては、このようにして得られた成形体表面にめっきを積層する。

めっき層の形成は、通常無電解めっきにより行い、必要に応じて更に電解めっきによってめっき層の厚みを増しても良い。

無電解めっき後、めっき層を加熱及び加圧することによって、成形体との密着性を向上させることができる。

【0046】

成形体上に無電解めっきを施す場合、成形体の表面に、銀、パラジウム、亜鉛、コバルトなどの触媒核を付着させるのが一般的である。

そしてめっきを成形体に付着させるにあたっては、めっき前処理としては、脱脂工程、化学エッチング工程、触媒付与工程、活性化工程等がある。これらの前処理方法に格別な制限はなく一般的な方法が採用される。

脱脂工程では、成形体表面に付着している油脂性の汚れを、アルカリ脱脂、溶剤脱脂、エマルジョン脱脂、電解脱脂、機械脱脂などの方法により除去して清浄にする。

化学エッチング工程では、過マンガン酸化合物、クロム酸化合物、塩化第二鉄化合物などのエッチング液を用いる。本発明の成形体は、過マンガン酸化合物を用いたエッチングで優れた密着性を示す。過マンガン酸化合物を用いたエッチング方法としては、過マンガン酸カリウム水溶液や過マンガン酸ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液を成形体と接触させた後、硫酸ヒドロキシアミンと硫酸との混合液などの酸性水溶液により中和還元処理する方法が挙げられる。

触媒付与工程及び活性化工程では、次いで銀、パラジウム、亜鉛、コバルトなどの金属やこれらの塩や錯体を、水又はアルコール若しくはクロロホルムなどの

有機溶媒に 0.001～10 重量%の濃度で溶解した液（必要に応じて酸、アルカリ、錯化剤、還元剤などを含有していてもよい）に浸漬した後、金属を還元することにより、成形体表面に触媒核を付着、活性化させることができる。

【0047】

無電解めっきをするに際しては、化学エッチングされた後、触媒付与工程に入る前の成形体表面に、めっき誘発物質を接触させることができる。めっき誘発物質は、公知のものをを用いることができる。たとえば、導電性高分子又はその前駆体と水又は極性溶剤との混合物からなる導電性材料（特開 2002-26014 号公報）、可溶性パラジウム塩と水溶性の溶剤と水とからなる組成物（特開平 7-131135 号公報）、感光性パラジウム高分子キレート化合物を含有する材料（特開 2000-147762 号公報）、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、シアノ基などの金属原子や金属イオンにキレート可能な官能基を有する化合物や金属原子や金属イオンとの配位能を有する複素環化合物などの非共有電子対を有する化合物（国際出願第 PCT/JPO3/02230 号）が挙げられる。これらの中でも、成形体との密着性の良好さから、非共有電子対を有する化合物が好ましい。好ましい非共有電子対を有する化合物としては、2-メチルイミダゾール、1-(2-アミノエチル)-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；ピラゾール、3-アミノ-4-シアノピラゾールなどのピラゾール類；1,2,4-トリアゾール、2-アミノ-1,2,4-トリアゾールなどのトリアゾール類；2-アミノトリアジンなどのトリアジン類；が挙げられる。

【0048】

このような前処理を成形体に施した後、無電解めっき液の入っためっき浴に成形体を浸して無電解めっきを行う。無電解めっきの条件はめっき液に応じて設定すればよい。

無電解めっき法に用いる無電解めっき液に格別な制限はなく、公知の自己触媒型の無電解めっき液を用いることができる。例えば、次亜リン酸アンモニウム又は次亜リン酸、水素化硼素アンモニウムやヒドラジン、ホルマリンなどを還元剤とする無電解銅めっき液、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケル-リンめっき液、ジメチルアミンボランを還元剤とする無電解ニッケル-ホウ素

めっき液、無電解パラジウムめっき液、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解パラジウムーリンめっき液、無電解金めっき液、無電解銀めっき液、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルーコバルトーリンめっき液等の無電解めっき液を用いることができる。また、これら無電解めっき浴にはめっき液の安定性、めっき析出の速度を制御する目的で、酒石酸やエチレンジアミン四酢酸、クエン酸、酢酸などの公知の錯化剤、ホウ酸などの緩衝剤、苛性ソーダなどのpH調整剤などが適宜使用されても良い。

【0049】

上述のようにして成形体表面に形成されるめっき層の厚みに格別な制限はなく、めっき層が形成された成形体の用途に応じて任意に設定することができる。

また、めっき層は、成形体表面全体を覆うように形成されたものであってもよいが、成形体表面に任意のパターン状に形成されたものであってもよい。

【0050】

パターン状のめっき層を形成する方法としては、(1) 成形体の全面に無電解めっきを施した後、その上にめっきレジストを用いてレジストパターンを形成し、当該レジストパターンを介して電解めっきにより金属層を成長させ、次いで、レジストを除去し、さらにエッチング処理により不要な無電解めっき部分を除去して、パターン状のめっき層を形成する方法、及び(2) 成形体に所望のパターン状に無電解めっきを施して金属パターンを形成する方法が挙げられている。また、いずれの方法においても、必要に応じて、その上に電解めっきによりめっき層を成長させることができる。

【0051】

(2) の方法において、上述しためっき誘発物質からなるイニシエータパターンを形成し、このイニシエータパターンに沿ってめっきを施すと、容易に金属パターンを得ることができる(特開平7-263841号公報)。

イニシエータパターンを形成する好ましい方法としては、前述したようなめっき誘発物質を成形体表面に直接パターン状に付着させる方法が挙げられる。付着方法としては、めっき誘発物質を必要に応じて溶媒に溶解又は懸濁して、成形体表面に直接パターン状に付着させる方法が挙げられる。付着方法としては、液体を噴霧

突出させるインクジェット方式、マスクを介して印刷するスクリーン印刷方式、直接液体を塗布するディスペンサ塗布方式など、公知の付着方法でよい。上述した好ましい非共有電子対を有する化合物をめっき誘発物質として用いる場合、水；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類；アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン類；エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ類のような極性物質に溶解又は懸濁して用いるのが好ましい。

上述したようなめっき誘発物質は、めっき誘発物質の付着したところに選択的に付与されるため、めっき誘発物質によってイニシエータパターンを形成した後、上述しためっき触媒を付与し、無電解めっきを行い、必要に応じて電解めっきを行うことにより、パターン状のめっき層を成形体表面に形成することができる。

【0052】

このようにして得られる積層体は、成形体が、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）、耐熱性、低吸水性、耐薬品性等の各種特性のほか、めっきとの密着性、絶縁信頼性および生産性に優れていることから、プリプレグ、プリント配線板、絶縁シート、層間絶縁膜、アンテナ基板などの電子部品材料やバンパーなどの装飾めっきを有する成形体に好適に用いることができる。

【0053】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

（1）重合転化性

重合転化率に基づき以下の基準で判断した。

◎： $C \geq 98\%$

○： $95\% \leq C < 98\%$

△： $92\% \leq C < 95\%$

×： $P < 92\%$

尚、重合転化率は、熱重量分析（TGA：窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $30^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ ）によって、成形体から発生するガス量を測定し、次式に従

って算出した。

重合転化率 (C) = $100 - (\text{ガス量} \times (\text{無機フィラー配合重量} + \text{モノマー配合重量}) / (\text{モノマー配合重量}))$

【0054】

(2) 密着性

めっき層が形成された平板成形体について、JIS試験法C5012に従って成形体とめっき層との密着強度 (P) を測定した。密着強度の測定は、平板成形体を $170^{\circ}\text{C} \times 30$ 分のアニール処理をする前と後にそれぞれ行った。密着強度から、密着性を以下の基準で判断した。

◎: $P \geq 1.0 \text{ kN/m}$

○: $0.7 \text{ kN/m} \leq P < 1.0 \text{ kN/m}$

△: $0.4 \text{ kN/m} \leq P < 0.7 \text{ kN/m}$

×: $P < 0.4 \text{ kN/m}$

【0055】

(3) 絶縁信頼性

成形体を $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ に切断して得られた試験片を $60^{\circ}\text{C} \times 95\% \text{ RH}$ の恒温恒湿槽に 1000 時間投入した後、試験前後での誘電正接の差異 (D) を求め、以下の基準で判断した。

◎: $D \leq 0.001$

○: $0.001 \leq D < 0.002$

△: $0.002 \leq D < 0.003$

×: $D > 0.003$

なお、誘電正接はRFインピーダンス／マテリアル・アナライザ E4991A (アジレント・テクノロジー社製) を用いて 1 GHz の値を測定した。

(4) 耐溶剤性

成形体を $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ に切断して得られた試験片を、室温にてトルエン中に 24 時間浸漬した後の成形体の膨潤率 (S) を $S (\%) = ((\text{浸漬後の成形体重量} - \text{浸漬前の成形体重量}) / \text{浸漬前の成形体重量}) \times 100$ の式にて算出し、以下の基準で判断した。

◎: $D < 50\%$

○: $50\% \leq D < 100\%$

△: $100 \leq D < 150\%$

×: $D \geq 150\%$ または溶解

【0056】

〔実施例1〕

ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド 0.17部、トリフェニルホスフィン 0.26部を、トルエン 3.67部に溶解させ、ルテニウム濃度 0.05モル/リットルの触媒溶液を調整した。

【0057】

次にテトラシクロドデセン (TCD) 70部とノルボルネン (NB) 30部からなる混合モノマーに対し、フェノール系酸化防止剤 (商品名イルガノックス 1330、チバガイギー社製) を2部、他の有機成分としてスチレン-イソプレン-スチレン共重合体 (SIS; クイントック 3421、日本ゼオン社製) を6部、無機フィラーとしてシリカ (SO-E2、アドマテックス社製) 100部およびアルミネート系分散剤 (AL-M、味の素社製) を1部、ビニルトリメトキシシラン1部を添加し、遊星式攪拌機にて5分間攪拌した。得られたモノマー溶液を10℃まで冷却した後、上記で調整した触媒のトルエン溶液 0.4部 (触媒量 0.02mmol; 塩素含量 0.04mmol) を添加し、遊星式攪拌機にて更に10秒間攪拌した後、200mm×200mm×2mmの空間容積を有し、200℃に加熱されたSUS製の金型内に速やかに注入した。注入時間は約3秒であり、金型内で3分間反応を行った。これらの一連の操作は窒素雰囲気下で行った。このようにして得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。

【0058】

続いて、得られた平板成形体を KMnO_4 : 60g/リットル、 NaOH : 40g/リットルからなる水溶液に、70℃で5分間浸漬処理した。 KMnO_4 浸漬処理後は、 SnCl_2 : 30g/リットル、 HCl : 300ml/リットルの

水溶液に室温で5分間浸漬処理して中和し、粗化凹凸形状を形成した。次に、PdCl₂を含む無電解めっき用触媒であるHS-202B（日立化成工業株式会社製）に、室温で10分間浸漬処理し、水洗し、無電解めっきであるL-59めっき液（日立化成工業社製）に70℃で30分間浸漬し、さらに硫酸銅電解めっきを行って、平板状成形体に厚さ20μmのめっき層を形成した。次にめっき層が形成された平板状成形体をイナータオープンにて170℃で30分間アニールし、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

【0059】

[実施例2]

他の有機成分を添加しないこと以外は、実施例1と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。また、同様の処方でめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

【0060】

[実施例3]

無機フィラーを水酸化アルミニウム（ハイジライトH-34、昭和電工社製）に代えること以外は、実施例2と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。また、同様の処方でめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

【0061】

[実施例4]

モノマーをテトラシクロドデセン（TCD）100部のみとすること以外は、実施例2と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。また、同様の処方でめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

【0062】

[実施例5]

モノマーをジシクロペンタジエン（DCP）100部のみとすること以外は、

実施例 2 と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1 に示した。また、同様の処方でめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1 に示した。

【0063】

[実施例 6]

シリカの量を 50 部にして、金型温度 200℃を 150℃に代える以外は、実施例 5 と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1 に示した。また、同様の処方でめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1 に示した。

【0064】

[比較例 1]

触媒をトリシロキシアンモニウムモリブデート 10 mM に代え、更に触媒の活性化剤としてジエチルアルミニウムクロライド 46 mM (塩素含量 4.6 mmol) と 1,3-ジクロロ-2-プロパノール 46.9 mM とを添加したこと以外は実施例 1 と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1 に示した。また、同様の処方でめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1 に示した。

【0065】

[比較例 2]

モノマーをジシクロペンタジエン 100 部にして、金型温度を 150℃に代える以外は、比較例 1 と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1 に示した。また、実施例 1 と同様にしてめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1 に示した。

【0066】

[比較例 3]

他の有機成分を添加しないこと以外は比較例 2 と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1 に示した。また、実施例 1 と同様にしてめっき層を形成し、アニール前後での密着

強度を測定した結果を表-1に示した。

【0067】

[比較例4]

無機フィラーを、水酸化アルミニウム（ハイジライトH-34、昭和電工製）に代えること、及び金型温度を200℃にすること以外は比較例3と同様にして平板状成形体を作製した。得られた平板状成形体の重合転化性、絶縁信頼性、耐溶剤性を表-1に示した。また、実施例1と同様にしてめっき層を形成し、アニール前後での密着強度を測定した結果を表-1に示した。

【0068】

【表1】

(表-1)

		組成				成形温度 (°C)	評価				
		触媒金属	モノマー (部)	無機フィラー (部)	他の有機成分 (部)		重合転化性	密着性		絶縁信頼性	耐溶剤性
								アニール前	アニール後		
実施例	1	Ru	TCD/NB (70/30)	SiO ₂ (100)	SIS (6)	200	◎	◎	◎	◎	◎
	2	Ru	TCD/NB (70/30)	SiO ₂ (100)		200	◎	◎	◎	◎	◎
	3	Ru	TCD/NB (70/30)	Al(OH) ₃ (100)		200	◎	◎	◎	◎	◎
	4	Ru	TCD (100)	SiO ₂ (100)		200	○	○	◎	◎	◎
	5	Ru	DCP (100)	SiO ₂ (100)		200	○	○	○	○	○
	6	Ru	DCP (100)	SiO ₂ (50)		150	○	○	△	○	○
比較例	1	Mo	TCD/NB (70/30)	SiO ₂ (100)	SIS (6)	200	△	×	×	×	×
	2	Mo	DCP (100)	SiO ₂ (100)	SIS (6)	150	△	×	×	×	×
	3	Mo	DCP (100)	SiO ₂ (100)		150	×	△	×	×	×
	4	Mo	DCP (100)	Al(OH) ₃ (100)		200	×	△	×	×	×

【0069】

表-1に示す様に、本発明（実施例1～実施例6）の成形体が、過マンガン酸系エッチングでの優れためっき層と成形体との密着性が得られ、また高い絶縁信頼性と耐溶剤性を示していることが判る。また、成形温度を100℃以上での加工が可能ながことが判る。更に、ジシクロペンタジエンのような炭素-炭素二重結合を2つ有するモノマーを用いた場合（実施例5）に比べて、炭素-炭素二重結合が一つであるテトラシクロドデセンを用いた場合（実施例4）の方がアニール後の密着性、絶縁信頼性、耐溶剤性に優れることが判る。また、脂環式構造を2つ有するモノマーであるノルボルネンと、脂環式構造を4つ有するモノマーであるテトラシクロドデセンとを用いた場合において、全ての特性に優れることが判る（実施例1～3）。

一方、モリブデン系触媒を用いると、重合転化性が低く、過マンガン酸系エッチングでの密着性がなく、重合転化率が低いために絶縁信頼性や耐溶剤性が確保できないことが判る（比較例1～4）。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低ハロゲンで密着性に優れた樹脂と金属層と積層体を提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体の表面にめっき層が形成された積層体。

環状オレフィン系モノマーを、無機フィラー存在下、ルテニウム触媒を用いて塊状重合して得られる成形体表面を、過マンガン酸化合物により化学エッチングした後、めっき触媒を付与し、無電解めっきを行うことを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-183693
受付番号	50301071361
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 6月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月27日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 1 8 3 6 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社